بررسی سنتز احتراقی، ساختار و خواص مکانیکی ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 در مجموعه‌ی $Al-V_2O_5$ تولید شده به‌روش درجا*

محمد آشناگر[۱] علیرضا مشرقی[۲] مهدی کلانتر[۳]

چکیده

در این پژوهش، تولید درجای ماده‌ی مرکب به‌روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک در مجموعه‌ی $Al-V_2O_5$ مطالعه شد. برای این‌منظور، مخلوط پودرهای آلومینیم و V_2O_5 با نسبت مولی ۲۸ به ۳ تحت آسیاکاری و تراکم‌سازی بعدی قرار گرفتند. برای بررسی دماهای وقوع تحولات فازی، از آزمون حرارتی افتراقی استفاده شد و با توجه به دمای پیک مربوط به واکنش‌ها، نمونه‌های خام عملیّات حرارتی شدند. ثابت شد که واکنش احیای V_2O_5 توسط آلومینیم، فرایندی گام‌به‌گام است که V_2O_4 و V_2O_3 به‌عنوان فازهای میانی اصلی و $\gamma-Al_2O_3$ و $Al_{23}V_4$ به‌عنوان فازهای انتقالی، قبل از تشکیل فازهای Al_3V و $\alpha-Al_2O_3$ شکل می‌گیرند. بررسی‌های ریزساختاری و فازی نشان دادند که به‌دنبال تف‌جوشی تا دمای ۱۰۰۰ ℃، فاز Al_8V_5 در فصل مشترک بین Al_3V و $\alpha-Al_2O_3$ به‌دست می‌آید. افزون بر این، نتایج آزمون‌های سختی‌سنجی و فشار نشان دادند که سختی و استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بالاتری از ترکیبات بین‌فلزی و سرامیکی، افزایش می‌یابند، امّا کرنش فشاری به‌دنبال شکل‌گیری بیش‌تر فاز ترد Al_8V_5 کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی ماده‌ی مرکب درجا، ترکیبات بین‌فلزی، آلومینوترمیک، آزمون حرارتی افتراقی.

The Study of Reaction Mechanism, Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Composite Produced In $Al-V_2O_5$ System

M.Ashnagar A.Mashreghi M.Kalantar

Abstract

In this research, fabrication of an in-situ composite via aluminothermic combustion synthesis in $Al–V_2O_5$ system has been investigated. For this purpose, the mixed powders of Al and V_2O_5 with molar ratio of 28 to 3 were ball milled and then compressed. Differential thermal analysis was used to evaluate the temperatures of phase transitions. Using the peak temperature of the reactions, the samples were subjected to heat treatment. It was shown that the reduction reaction of V_2O_5 by Al is a stepwise process and V_2O_4 and V_2O_3 as the main intermediate phases and $\gamma-Al_2O_3$ and $Al_{23}V_4$ as the transmission phases were formed before the formation of Al_3V and $\alpha- Al_2O_3$. Microstructural studies showed that after sintering at the temperatures up to 1000 ℃, Al_8V_5 phase is formed at the interface between the two phases of Al_3V and $\alpha-Al_2O_3$. Hardness and compression test results also showed that the hardness and strength of the samples increase with increasing heating temperature due to the formation of greater volume fraction of intermetallic compounds and ceramic phases, however, the compressive strain decreased because of the formation of a greater amount of the brittle phase Al_8V_5.

Key Word In-Situ Composite, Intermetallic compounds, Aluminothermic, Differential thermal analysis.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۵/۱۴ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

مقدمه

درصنایع پیشرفته، ضرورت تولید قطعاتی با استحکام و مقاومت سایشی بالا و در عین‌حال سبک و انعطاف‌پذیر، گرایش به تولید مواد پیشرفته به‌خصوص مواد مرکب را به‌شدت افزایش داده است. این موضوع به‌این دلیل است که معمولاً یک ماده به‌تنهایی نمی‌تواند همه‌ی ملزومات مهندسی را برآورده سازد [1]. مواد مرکب تولید شده به‌روش درجا، دسته‌ی جدیدی از مواد مرکب هستند که برای کاربردهای پیشرفته‌ی سازه‌ای و سایش بسیار مناسبند [2]. مواد مرکب درجا در مقایسه با مواد مرکب معمولی، مزیت‌های جذّابی دارند که عبارتند از:

۱- پایداری ترمودینامیکی تقویت کننده‌ها که منجر به افت کم‌ترخواص مکانیکی در دماهای بالا می‌شود.

۲- تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت کننده‌ها که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می‌شود.

۳- ریزبودن و پراکندگی یکنواخت ذرات تقویت کننده که منجر به خواص مکانیکی برتر در این نوع ماده‌ی مرکب می‌شود.

افزون بر این، فرایند درجا یک روش مقرون به صرفه از جنبه‌های اقتصادی است. بنابراین، مزیت‌های قابل‌توجهی را برای تولید مواد مرکب ارائه می‌دهد [3]. مواد مرکب دارای زمینه‌ی ترکیبات بین‌فلزی تقویت شده با ذرات سرامیکی، در میان موادی با کاربردهای دمای بالا، پیشتاز هستند [4]. استحکام‌بخشی زمینه‌ی بین‌فلزی با ذرات سرامیکی، مقاومت به خزش در دمای بالا را بهبود می‌دهد و با ایجاد شکست کم‌تر ترد، چقرمگی در دمای محیط را افزایش می‌دهد [5]. بر این اساس، اخیراً تولید ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 مورد توجه قرار گرفته است [6,7]. بر اساس مشاهدات ساختاری، آزمون‌های گرماسنجی و تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس توسط کارلسون و همکاران در سال ۱۹۵٤ بر روی مجموعه‌ی دوتایی Al-V، پنج فاز بین‌فلزی از جمله $Al_{21}V_2$، $Al_{45}V_7$، $Al_{23}V_4$، Al_3V و Al_8V_5 شناخته شده‌اند. در مطالعات دیگر، ریچر و اِیپسر پی برده‌اند که تنها دو فاز Al_3V و Al_8V_5 محدوده‌ی یکنواخت کوچکی را از خود نشان می‌دهند. این دو فاز، دارای نقطه‌ی ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت به اکسایش وخزش مناسب در دماهای بالا هستند و از پتانسیل بالایی برای کاربرد در صنایع مختلف از جمله هوافضا و صنایع خودرو، برخوردار هستند [8].

بررسی یانگ و همکارش بر روی احیای مکانوشیمیایی V_2O_5 توسط هر یک از عناصر Mg، Al و Ti در آسیای Spex 8000 مجهز به محفظه‌ی فولادی سخت شده و گلوله‌های فولادی به‌قطر ۹/۵ میلی‌متر و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷:۱، نشان داده است که فرایند آسیاکاری مخلوط پودری Al و V_2O_5 بعد از ٤۰۰ ثانیه، منجر به وقوع واکنش احتراقی می‌شود. پس از واکنش احتراق، V_2O_5 به وانادیم فلزی احیاء می‌شود و γ-Al_2O_3 شکل می‌گیرد [9]. در این تحقیق، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودرهای واکنش یافته ارائه نشده است و روشن نیست که آیا فازهایی مانند اکسیدهای وانادیم و ترکیبات بین‌فلزی Al_xV_y تشکیل شده‌اند یا خیر. در تحقیق دیگری که توسط یزدیان و همکاران بر روی سنتز مکانوشیمیایی نانوکامپوزیت Al_3V/α–Al_2O_3 صورت گرفته است، این نتیجه حاصل شده است که واکنش احتراقی بین مخلوط پودرهای Al و V_2O_5 پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری رخ می‌دهد و به تغییر ناگهانی دمای محفظه‌ی آسیاب منجر می‌شود. محصولات واکنش، شامل فازهای Al_3V و α–Al_2O_3 هستند. آنها از آسیای سیّاره‌ای با محفظه‌ی فولادی، گلوله‌های فولادی به‌قطر ۲۰ میلی‌متر، نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۱۰:۱ و سرعت دوران ۵۰۰ دور بر

دقیقه بهره برده‌اند [6].

در طول ۲۰ سال گذشته، روش‌های مختلف از نوع درجا هم‌چون سنتز احتراقی، سنتز خود پیش‌رونده‌ی دما بالا و فشردن گرم واکنشی برای تولید درجای مواد مرکب کاربرد بیش‌تری یافته‌اند. اخیراً، سنتز احتراقی آلومینوترمیک برای تولید مواد مرکب و آلیاژهای آلومیناید- آلومینا توسعه یافته است. مبنای این روش، وقوع واکنش‌های گرمازای مذاب- جامدی است که منجر به تولید درجای ذرات سرامیکی (کم‌تر از یک میکرون) در زمینه‌ی آلومیناید می‌شود [3,5]. محققین دیگر، از مجموعه‌های واکنشی مانند $Al-TiO_2$، $Al-TiO_2-C$، $Al-ZrO_2$، $Al-ZrO_2-B$ و $Al-ZrO_2-C$، برای ساخت درجای مواد مرکب به‌کمک این روش، استفاده کرده‌اند [10-17].

در پژوهش حاضر، با توجه به مزیت‌هایی مانند فصل مشترک تمیز و عاری از آلاینده‌ها در مورد مواد مرکب درجا و چگالی پایین و مقاومت به خزش و سایش در دماهای بالا برای ترکیبات بین‌فلزی آلومینیم و وانادیم و فاز سرامیکی Al_2O_3، تولید درجای ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 در مجموعه‌ی $Al-V_2O_5$، با استفاده از روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک بررسی شده است. تغییرات ساختاری و استحاله‌های فازی در نمونه‌ها، با آزمون‌های پراش پرتوی ایکس و حرارتی افتراقی، بررسی‌های ساختاری با میکروسکُپ الکترونی روبشی و خواص مکانیکی نمونه‌ها، توسط آزمون سختی‌سنجی ویکرز و آزمون فشار، بررسی و اندازه گیری شدند.

مواد و روش‌های تحقیق

برای سنتز ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3، از پودرهای آلومینیم (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ٤٥ میکرومتر) و V_2O_5 (با خلوص ۹۹/۲ درصد و اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۱۲۰ میکرومتر) به‌عنوان مواد خام استفاده شد. به‌منظور ایجاد یک مخلوط همگن و فعّال‌سازی شده، پودرهای آلومینیم و V_2O_5با نسبت مولی ۲۸:۳ (مطابق با معادله‌ی ۱) در آسیای گلوله‌ای سیّاره‌ای (مدل Pulverisette Fritsch 6) با محفظه و گلوله‌های فولادی، در محیط گاز آرگون و به‌مدّت زمان یک ساعت آسیا شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ٤:۱ و سرعت دوران ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. عوامل مؤثر در فرایند آسیاکاری، با توجه به مطالعات صورت گرفته، به‌گونه‌ای انتخاب شدند که از انجام واکنش احتراق در محفظه‌ی آسیاکاری جلوگیری شود تا تأثیر دما در مراحل مختلف تشکیل این ماده‌ی مرکب بررسی شود. مخلوط پودر به‌دست آمده، با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال متراکم شد تا نمونه‌های استوانه‌ای به‌قطر ۱۰ و ضخامت ۵ میلی‌متر ساخته شوند.

$$28Al + 3V_2O_5 = 6Al_3V + 5Al_2O_3 \qquad (۱)$$

برای بررسی دماهای استحاله و پیش‌بینی دمای انجام واکنش‌ها، آزمون تحلیل حرارتی با استفاده از دستگاه (BAHR Thermoanalyse مدل STA 504) از دمای محیط تا دمای ۱۱۰۰ $^\circ C$ در محیط گاز آرگون و با نرخ گرمایش ۱۰ $^\circ C/min$ بر روی قطعه‌ی کوچکی از نمونه‌های خام به‌وزن ۱۰ میلی‌گرم، انجام شد. نمونه‌های خام پس از فشرده شدن سرد، در کوره‌ی لوله‌ای در محیط گاز آرگون با نرخ گرمایش $^\circ C/min$ ۱۰ تا دمایی در گستره‌ی دمایی ٦٥٠ $^\circ C$ تا ۱۰۰۰ $^\circ C$ حرارت داده شدند و به‌مدّت ۱۰ دقیقه در آن دما نگه‌داشته شدند.

تغییرات فازی در نمونه‌ها پس از گرمادهی در دماهای مختلف، با استفاده از دستگاه پراش پرتوی ایکس (دستگاه مدل Philips PW-3040) مجهز به تولید کننده‌ی پرتوی Cu-kα و با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی ٤۰ کیلوولت بررسی شد. ریزساختار نمونه‌ها، با میکروسکُپ الکترونی روبشی (مدل

VEGA\\TESCAN) مجهز به تحلیل‌گر تفکیک انـرژی (EDS) بررسی شد.

آزمون سـختی‌سـنجی، بـا فرورونـده‌ی ویکـرز و نیـروی اعمـالی ۱۰ کیلـوگرم انجـام شـد و میـانگین ٦ اندازه‌گیری برای هر نمونه، توسط دستگاه سختی‌سنجی اینسترون تعیین شد.

آزمـون فشـار، توسـط دسـتگاه آزمـون فشـار تـک‌محـوری (مـدل SANTAM-STM-150) بـر روی نمونه‌های استوانه‌ای کوتاه با نسبت تقریبی طول به‌قطر برابر با ۲ (مطابق با استاندارد ASTM E9-89a) و نـرخ کرنش $1/85\times10^{-4}$ S^{-1} در دمای اتاق انجام شد. به‌منظور کاهش اصطکاک بین سطوح فـک دسـتگاه و نمونـه، از روان‌ساز گریس استفاده شد.

چگـالی نمونـه‌هـا بـا اسـتفاده از تـرازوی مـدل Sartorius cp3245 به‌روش غوطـه‌وری در آب مطـابق با قانون ارشمیدس، تعیین شد.

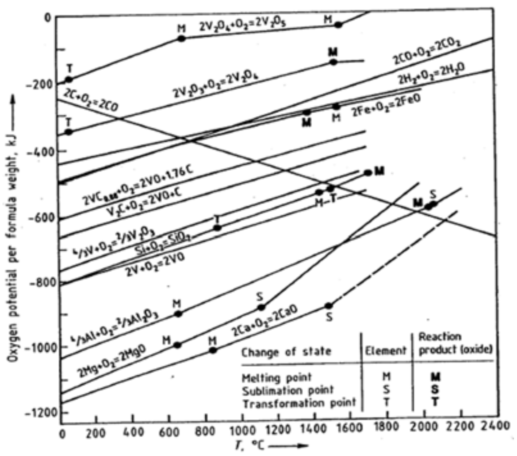
نتایج و بحث

بررسی سنتز احتراقی

همان‌طور که در شکل (۱) مربوط بـه نمـودار پتانسـیل اکسیژن برای اکسیدهای وانادیم بر حسب دما مشـاهده می‌شود، آلومینیم فعّال‌تر از وانادیم است و از آنجـا کـه اکسـید آلـومینیم پایـداری بـیش‌تـری در مقایسـه بـا پَنتـا اکسـید وانـادیم دارد، واکـنش بـین آلـومینیم و پَنتا اکسید وانادیم مطابق با معادله (۲)، قابل انجام است. در این‌جا، به‌جای تولید وانادیم، تولید ترکیب بین‌فلـزی Al_3V هدف‌گذاری شده است. از این رو، واکنش سـنتز ماده‌ی مرکب مطـابق بـا واکـنش (۱) و مشـتمل بـر دو واکنش عمده‌ی (۲) و (۳) است:

$$10Al+3V_2O_5=6[V]+5Al_2O_3$$ (واکنش آلومینوترمیک) (۲)

$$3Al+[V]=Al_3V$$ (واکنش سنتز) (۳)



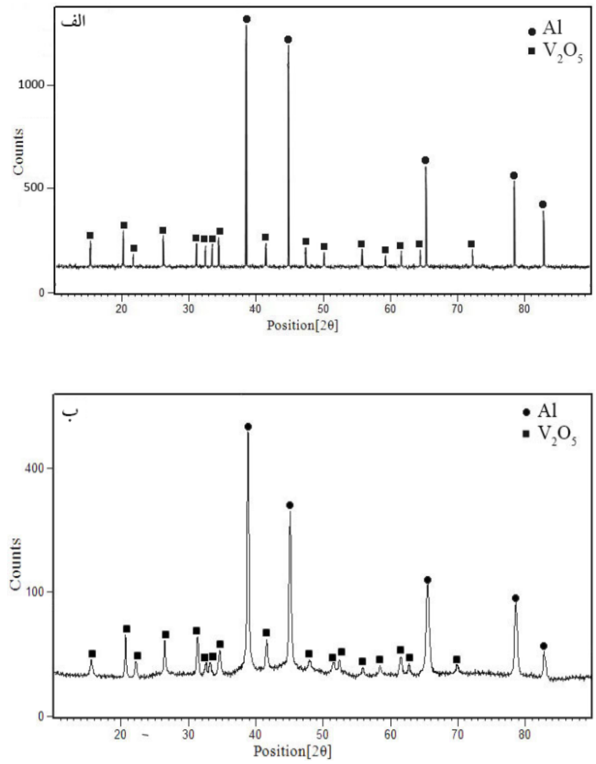
شکل ۱ نمودار پتانسیل اکسیژن در اکسیدهای وانادیم و عناصر دیگر بر حسب تغییرات دما

شکل (۲- الـف)، الگـوی پـراش پرتـوی ایکـس مربـوط بـه مخلـوط پـودری آلـومینیم و V_2O_5 قبـل از فراینـد آسـیاکاری و شـکل (۲- ب)، الگـوی پـراش به‌دست آمده پس از متراکم‌سازی مخلـوط پـودری کـه به‌مدّت یـک سـاعت آسـیاکاری شـده اسـت را نشـان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های آلومینیم و V_2O_5 شدّت کم‌تری نسبت به شکل (۲- الـف) دارنـد و پیـک‌هـای مربوط به ترکیبات دیگر در آن مشاهده نمی‌شـود. ایـن، بیان‌گر عدم وقوع واکنش شیمیایی در طول آسیـاکاری بین اجزای پودری می‌باشد. این نتیجه، با نتایج گـزارش شـده [6,9]، مبنـی بـر وقـوع واکـنش سـریع بـین واکنش‌دهنده‌ها در مدّت زمانی کم‌تر تفاوت دارد. دلیـل این تفاوت را می‌توان به نقش متغیرهـای آسـیاکاری از جمله نوع آسیا، سرعت دورانی، نسبت وزنی گلوله بـه پودر و درصد نسبی واکنش دهنده‌ها نسـبت داد. علّـت واکنش احتـراقی زود هنـگام در مجموعـه‌ی $Al\text{-}V_2O_5$، میـزان زیـاد انـرژی گیـبس در مقایسـه بـا برخـی مجموعه‌های دیگر است. در جدول (۱)، به تعـدادی از این مجموعه‌ها اشاره شده است.

در فرایند احتراقی که در پژوهش حاضـر اسـتفاده شده اسـت، فراینـد آسـیاکاری بـرای همگـن‌سـازی و فعّال‌سازی مخلوط پودرهای واکنش‌دهنده انجـام شـده

است و هدف، افزایش سرعت و کاهش دمای مورد نیاز واکنش‌ها به‌واسطه‌ی تجمّع انرژی در شبکه‌ی بلوری و کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش سطح تماس آن‌ها بوده است. هیچ واکنشی تحت شرایط آسیاکاری رخ نمی‌دهد و دلیل آن، میزان کم‌تر انرژی انتقال‌یافته به ذرات پودر ناشی از کوچک‌تر بودن انرژی جنبشی گلوله‌ها قبل از برخورد است.

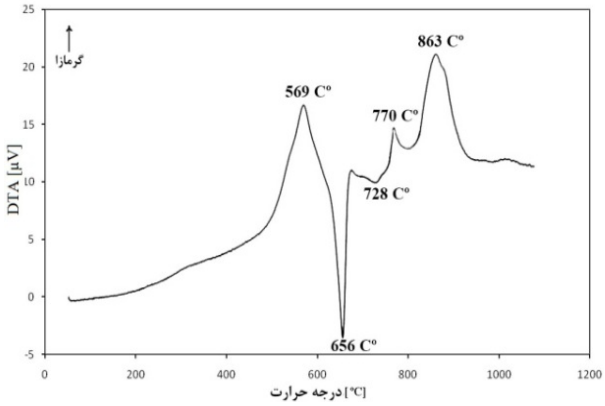
نمودار تحلیل حرارتی افتراقی (DTA) به‌دست آمده از گرمادهی نمونه‌ی خام تا دمای ۱۱۰۰ ºC در محیط گاز آرگون، در شکل (۳) نشان داده شده است. در این نمودار، دو پیک گرماگیر و سه پیک گرمازا دیده می‌شود. با توجه به این نکته که در زمان مورد نظر واکنش احتراقی رخ نداده است، می‌توان انتظار داشت که مخلوط پودری مورد نظر در حالت فعّال‌شده قرار داشته است. در این نمودار، دو پیک گرماگیر در دماهای ٦٥٦ ºC و ٧٢٨ ºC و سه پیک گرمازا در دماهای ٥٦٩ ºC، ٧٧٠ ºC و ٨٦٣ ºC وجود دارند. وجود سه پیک گرمازا، بیان‌گر وقوع واکنش‌های متعدّد و تشکیل فازها و ترکیبات میانی و انتقالی حین تحوّلات ساختاری در این ماده‌ی مرکب است. نخستین پیک گرماگیر را با توجه به مشخصّات فیزیکی مخلوط مورد بررسی، می‌توان به ذوب آلومینیم باقی‌مانده بعد از واکنش گرمازای اوّل نسبت داد. دوّمین پیک گرماگیر که در دمای ٧٢٨ ºC واقع شده است، نسبتاً ضعیف و کوچک است. دو احتمال برای این پیک در نظر گرفته می‌شود: ١- مربوط به ذوب پَنتااکسیدوانادیم (V_2O_5) می‌باشد، زیرا دمای ذوب این اکسید، حدود ٦٩٠ ºC گزارش شده است و ٢- مربوط به ذوب یک فاز جدید می‌باشد که بعد از واکنش گرمازای اوّل تشکیل شده است. با توجه به بررسی‌هایی که در ادامه ذکر خواهند شد، پیک گرماگیر دوّم مربوط به ذوب فاز جدید تشخیص داده شده است.



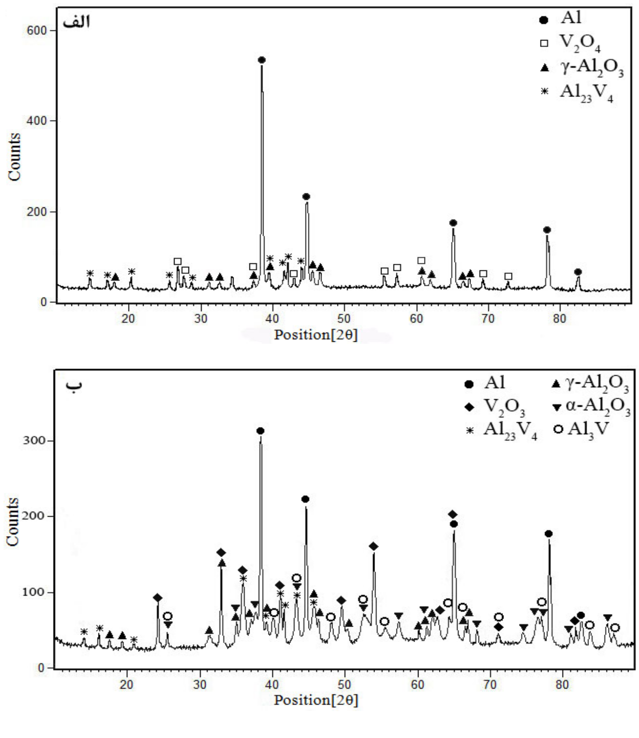
شکل ٢ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ الف) مخلوط پودری $Al-V_2O_5$ قبل از آسیاکاری و ب) نمونه‌ی خام بعد از آسیاکاری

جدول۱ مقادیر ΔGº مربوط به مجموعه‌های واکنشی مختلف در دمای ۲۹۸ ºK [19]

واکنش	$\Delta G°_{298}$ (kJ)
$10\ Al+3\ V_2O_5=5\ Al_2O_3+6\ V$	-3653.2
$10\ Al+3\ Nb_2O_5=5\ Al_2O_3+6\ Nb$	-2613.8
$2\ Al+3\ NiO=\ Al_2O_3+3\ Ni$	-974.1
$4\ Al+3\ TiO_2=2\ Al_2O_3+3\ Ti$	-496.1
$4\ Al+3\ ZrO_2=2\ Al_2O_3+3\ Zr$	-453.2



شکل۳ نمودار تحلیل حرارتی نمونه‌ی خام



شکل ٤ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده دردمای ٦٥٠ ºC (الف) و ۸۰۰ ºC (ب)

شکل (٤- الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ٦٥٠ ^oC را نشان می‌دهد. بعد از گرمادهی در این دما، پیک‌های آلومینیم باقی‌مانده قوی ولی نسبت به نمونه‌ی خام، مقداری افت را نشان می‌دهند. افزون بر این، پیک‌های مربوط به فاز V_2O_5 دیگر وجود ندارند و این، بیان‌گر مصرف شدن تمام فاز V_2O_5 در نتیجه‌ی وقوع واکنش تا قبل از این دما است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های جدیدی مربوط به فاز V_2O_4، $\gamma\text{-}Al_2O_3$ و $Al_{23}V_4$ در الگوی پراش مربوط به‌این دما نمایانند.

در نمودار فازی Al-V که در شکل (٥) نمایش داده شده است، فازهای غنی از آلومینیم از جمله $Al_{21}V_2$، $Al_{45}V_7$ و $Al_{23}V_4$ مشاهده می‌شوند. این فازها، در زیر دمای ٧٣٦ ^oC و به‌ترتیب با حدود ١٥، ٢٣ و ٢٥ درصد وزنی وانادیم شکل می‌گیرند و در دماهای بالاتر از ٧٣٦ ^oC، ناپایدارند [8]. از بین این سه فاز، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به فاز $Al_{23}V_4$ تطابق خوبی با برخی از پیک‌های موجود در الگوی شکل (٤- الف) دارند. بنابراین، پیک گرمازای موجود در نمودار تحلیل حرارتی در دمای ٥٦٩ ^oC را می‌توان ناشی از واکنش حالت جامد بین ذرات آلومینیم و V_2O_5 دانست که منجر به تشکیل فازهای موجود در الگوی پراش در دمای ٦٥٠ ^oC شده‌اند.

دلیل این‌که بخشی از V_2O_5 به‌صورت کامل و بخشی دیگر به‌صورت جزئی احیاء شده است (فاز V_2O_4 و $Al_{23}V_4$ در کنار هم موجودند) را می‌توان به تنوّع اندازه‌ی ذرات این فاز پس از فرایند آسیاکاری نسبت داد. ذراتی از V_2O_5 که بسیار ریز هستند، توسط آلومینیم به وانادیم عنصری احیاء می‌شوند و این ذرات تازه تشکیل شده، با آلومینیوم زمینه واکنش داده و فاز غنی از آلومینیم $Al_{23}V_4$ تشکیل می‌شود. هر چه اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر باشد، فصل مشترک بین ذرات بیش‌تر می‌شود و انرژی فعّال‌سازی لازم برای نفوذ کاهش می‌یابد و در دماهای پایین‌تر هم می‌توان انجام احیای کامل را انتظار داشت. در حقیقت، برای افزایش ریزشدگی ساختار ماده‌ی مرکب، کاهش ملایم دما مورد نیاز است. در این‌جا هم ذرات بسیار ریز از فاز V_2O_5 با آلومینیم واکنش می‌دهند و به‌طور کامل احیاء می‌شوند و این، منجر به تشکیل فازهای $\gamma\text{-}Al_2O_3$ و $Al_{23}V_4$ می‌شود. در پژوهش دیگری که توسط ژانگ و همکاران [18]، در زمینه‌ی احیای V_2O_5 با آلومینیم انجام شده است، تشکیل فاز $Al_{23}V_4$ در حالت جامد و قبل از ذوب آلومینیم به اثبات رسیده است. اگر همه‌ی انواع پودر مورد استفاده دارای اندازه‌های نزدیک به‌هم و به‌اندازه‌ی کافی ریز باشند، می‌توان انتظار داشت که واکنش در یک مرحله کامل شود.

با توجه به نتایجی که از الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ٦٥٠ ^oC به‌دست آمده است و عدم وجود فاز V_2O_5 از دو احتمالی که در مورد پیک گرماگیر دوّم در نمودار تحلیل حرارتی در نظر گرفته شده بود، به احتمال زیاد می‌توان پیک مورد نظر را به ذوب فاز جدید ($Al_{23}V_4$) مربوط دانست. همان‌طور که در نمودار تعادلی Al-V نیز مشاهده می‌شود، نقطه‌ی ذوب این فاز نزدیک به همین دماست.

پس از انجام عملیّات حرارتی در دمای ٨٠٠ ^oC، پیک‌های مربوط به فاز V_2O_3 در الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به‌این دما (شکل (٤- ب)) ظاهر شده‌اند. حین واکنشی که می‌توان آن را به پیک گرمازای دوّم نسبت داد، فلز آلومینیم اکسید چهار ظرفیّتی وانادیم را به نوع سه ظرفیّتی آن احیاء کرده است. این واکنش، کاهش شدّت نسبی پیک‌های فاز آلومینیم را نیز به‌دنبال دارد. وجود پیک‌های زیاد و نزدیک به‌هم در الگوی پراش مربوط به‌این دما، ناشی از تعدّد فازهای موجود می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود، به‌غیراز پیک‌های فاز آلومینیم و اکسید سه ظرفیّتی وانادیم، پیک‌های

فازهـــــای γ-Al_2O_3، α-Al_2O_3، Al_3V و $Al_{23}V_4$ نیـــز حضور دارند.

وجود فـاز Al_3V در الگـوی پـراش فـوق‌الـذکر، به‌دلیل تحوّل پریتکتیکـی اسـت کـه در نمـودار فـازی Al-V در دمـای ٧٣٦ °C رخ مـی‌دهـد. البتـه، حـین سرمایش غیرتعـادلی نمونـه، مقـداری از فـاز مـذاب و Al_3V موجود طی تحوّل پریتکتیک مجـدداً بـه $Al_{23}V_4$ تبدیل می‌شود. نکته‌ی قابل‌توجه دیگر در الگوی پراش شـکل (٤- ب)، حضـور پیـک‌هـای جدیـد α–Al_2O_3 است. این فاز کـه بـه‌نـام کُرانـدوم شـناخته مـی‌شـود، پایـدارترین شـکل بلـورین از اکسـیدهای آلومینیـم می‌باشد. وجود این فـاز، نشـــان مـی‌دهـد کـه حـین گرمادهی نمونه تا دمای°C ۸۰۰، افزون بر وقوع واکنش گرمازای اشاره شده، مقـداری از γ–Al_2O_3 به α–Al_2O_3 تبـدیـل مـی‌شـود. در حقیقـت، γ–Al_2O_3 در دماهـای پایین راحت‌تر از α–Al_2O_3 شـکل مـی‌گیـرد. سـهولت شکل‌گیری γ–Al_2O_3 را مـی‌تـوان بـه سـاختار بلـوری مکعبی آن با ثابت شـبکه‌ی ۷/۹ آنگسـتروم نسـبت داد [9]. γ–Al_2O_3، فاز انتقالی اکسید آلومینیم ناپایدار است و به‌راحتی در دماهای نزدیک به °C ۱۰۰۰ به α–Al_2O_3 تبدیل می‌شود. به‌دلیل ماهیّت گرمازای واکنش آلومینیم با اکسید چهار ظرفیتی وانادیم، این انتقـــال در نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای °C ۸۰۰ نیز مشاهده شد.

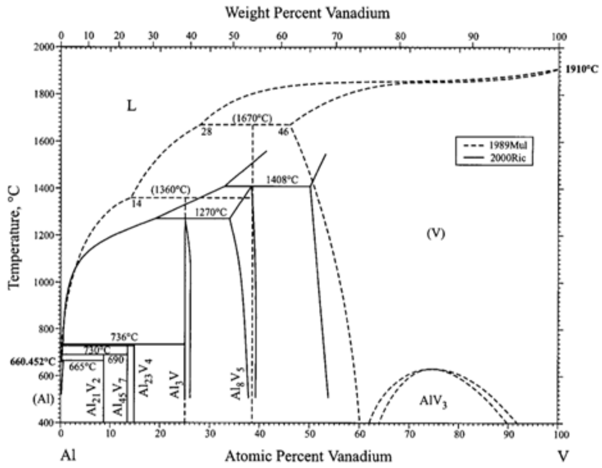
شکل (٦- الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمـونه‌ی گرمادهی شده در دمای °C ۹۰۰ را نشـان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های مربوط به آلومینیم و اکسیدهای با ظرفیّت پایین‌تر وانادیم دیده نمی‌شوند و این، بیانگر کامل شدن واکنش احیای اکسیدهای وانادیم توسط آلومینیم و مصرف شدن کامل این فازهاست. در این الگو، پیک‌های مربوط به فاز γ -Al_2O_3 نیز به‌چشم نمی‌خورد. به‌عبارت دیگر، تبدیل فاز γ–Al_2O_3 به α–Al_2O_3، به‌طور کامل صورت گرفته است. افزون بر این، شدّت نسبی فاز Al_3V افزایش چشم‌گیری داشته است. در این مرحله، این فاز از واکنش اتم وانادیم احیاء شده با آلومینیم باقی‌مانده شکل گرفته است. بنابراین، می‌توان پیک گرمازای سوّم در نمودار تحلیل حرارتی که از تداخل دو پیک در کنار هم شکل گرفته است را به دو واکنش زیر مربوط دانست:

$$2Al + 3V_2O_3 = \alpha\text{-}Al_2O_3 + 6V \qquad (۵)$$

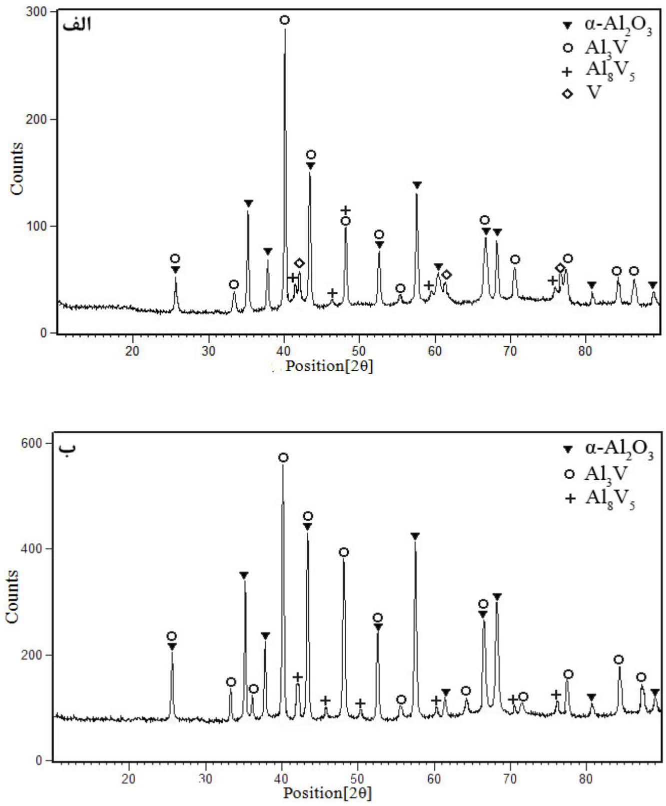
$$3\,Al + V = Al_3V \qquad (٦)$$

مطـابق بـا آنچـه کـه در الگـوی پـراش مشـاهده می‌شود، پیک‌های فاز وانـادیم در محصـولات حضـور دارند و وجود این فاز، وقوع واکنش ۵ را تأیید می‌کند. افزون بر فازهای اشاره شده، پیک‌های ضـعیفی از فـاز Al_8V_5 نیز در الگو پدیدار شده‌اند. فاز Al_8V_5 نسبت بـه Al_3V از وانادیم غنی‌تـر اسـت و از واکـنش Al_3V بـا وانادیم تشکیل مـی‌شـود. ایـن واکـنش، بـه‌آرامـی رخ می‌دهد و هیچ‌گونه پیک گرمـازایی در نمـودار تحلیـل حرارتی پدیدار نمی‌شود. روشن است که برای تشـکیل فاز Al_8V_5 غنی از وانادیم، به دماهای بالا نیاز است.

الگوی پراش پرتوی ایکـس مربـوط بـه نمونـه‌ی گرمادهی شـده در دمـای °C ۱۰۰۰ (شـکل (٦- ب))، شبیه به الگوی شکل (٦- الف) می‌باشد، با این تفـاوت که پیک‌های فاز وانادیم حضور ندارند و شدّت پیک‌هـا به‌طور نسبی افزایش یافته‌اند. دلیل عدم حضور وانـادیم در این نمونه را می‌توان به مدّت زمـان و دمـای کـافی به‌منظور کامل شدن واکنش Al_3V با وانادیم و تشـکیل Al_8V_5 نسبت داد.



شکل ۵ نمودار فازی دوتایی Al-V



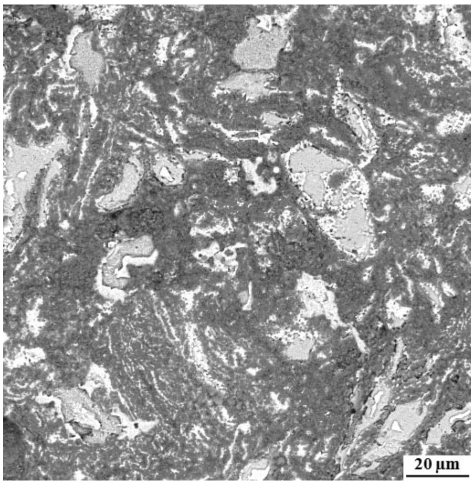
شکل ٦ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده
در دمای ۹۰۰ ºC (الف) و ۱۰۰۰ ºC (ب)

بررسی ساختار

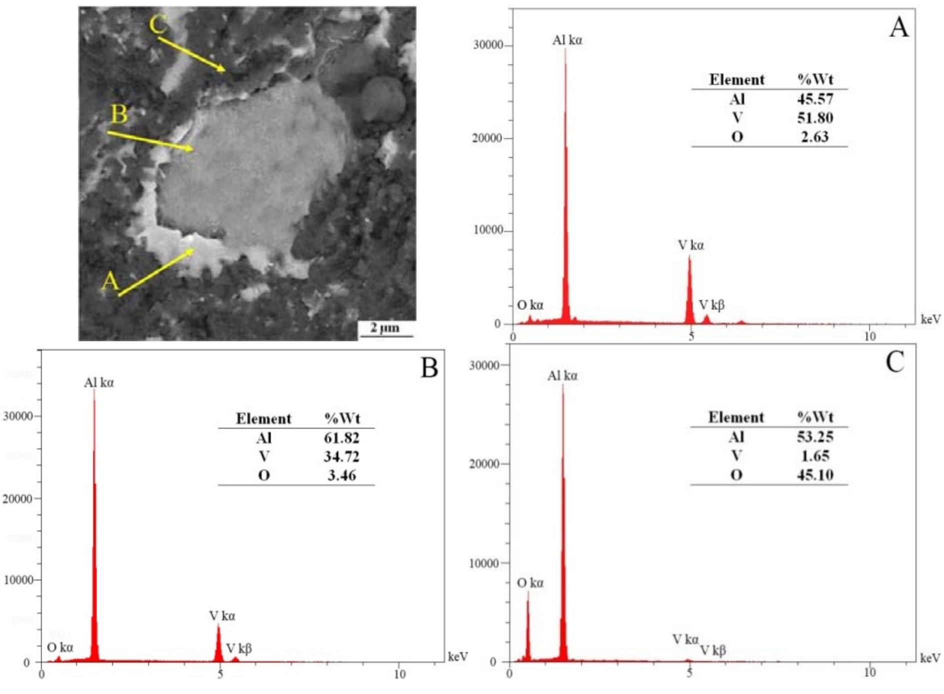
شکل (۷)، تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی مربوط به ریزساختار ماده‌ی مرکب به‌دست‌آمده در دمای ۱۰۰۰ ºC را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، ریزساختار این ماده از سه ناحیه‌ی تیره، خاکستری روشن و سفید رنگ تشکیل شده است که حضور سه نوع فاز در آن را تأیید می‌کند. در ریزساختار به‌دست آمده، حفره و تخلخل هم مشاهده

می‌شود که علّت تشکیل آن‌ها را می‌توان ماهیّت احتراقی واکنش‌های انجام شده و حبس گازها و آلودگی‌ها در نمونه‌ی متراکم شده و عدم وجود زمینه‌ی نرم و انعطاف پذیر دانست.

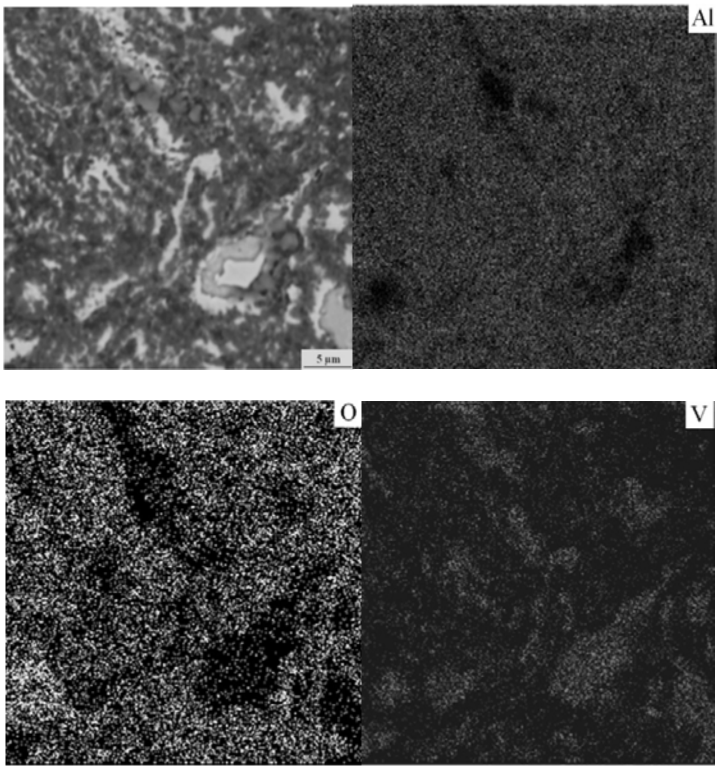
در نتایجی که در آزمون EDS به‌دست آمده است (شکل ۸)، نواحی تیره رنگ ذرات در کنار هم قرار گرفته‌ی α-Al_2O_3 هستند. نواحی خاکستری رنگ که مطابق با نتایج آزمون EDS، میزان وانادیم کم‌تری نسبت به نواحی سفید رنگ دارند، فاز Al_3V و نواحی سفید رنگ، Al_8V_5 می‌باشند. حضور پیک ضعیف اکسیژن، فازهای خاکستری و سفید رنگ، به‌دلیل وجود علائمی ناشی از اکسید آلومینیم در مجاورت محل مورد مطالعه می‌باشد. ساختار نمونه‌ی مورد نظر به‌گونه‌ای است که ناحیه‌ی خاکستری رنگ توسط ناحیه‌ی سفید رنگ احاطه شده است. این، نشان می‌دهد که وانادیم احیاء شده از اکسیدهای با ظرفیّت پایین‌تر که در فصل مشترک فاز Al_3V و α-Al_2O_3 قرارگرفته‌اند، با فاز Al_3V واکنش می‌دهد و فاز Al_8V_5 را تشکیل می‌دهند. افزون بر این، مناطق باریک سفید رنگی در تصویر مربوط به این دما را می‌توان دید که به‌دلیل فاصله‌های کم‌تر نفوذ وانادیم در فاز Al_3V، به‌طور کامل به فاز Al_8V_5 تبدیل‌شده‌اند.



شکل۷ تصویر میکروسکُپ الکترونی از ماده‌ی مرکب به‌دست آمده در دمای ۱۰۰۰ °C. فاز تیره رنگ، آلومینا و فازهای روشن‌تر، ترکیبات بین‌فلزی هستند.



شکل ۸ نتایج آزمون EDS از فازهای موجود در نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۱۰۰۰ °C.

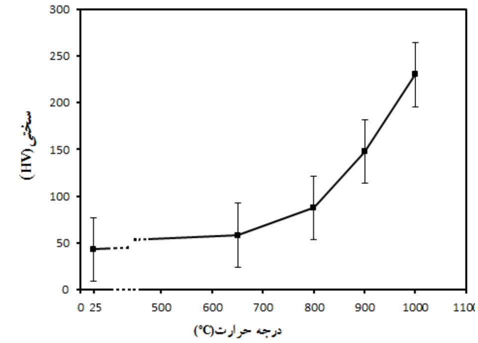


شکل ۹ نقشه‌برداری عنصری از نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ^{o}C ۱۰۰۰.

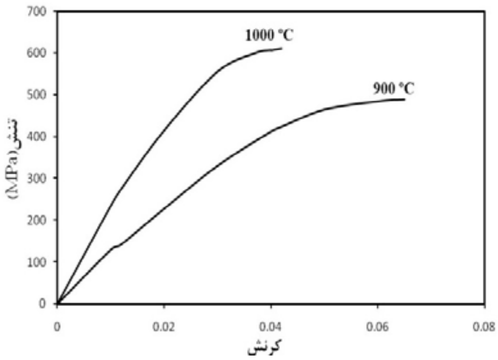
نتایج حاصل از نقشه‌برداری عنصری به‌دست آمده برای نمونه‌ی ماده‌ی مرکب در شکل (۹)، پراکندگی اتم‌های Al، Vو O را نشان می‌دهند و انباشتگی بیش‌تر عنصر وانادیم در نواحی سفید و خاکستری رنگ، به‌خوبی مشهود است. به‌نظر می‌رسد که توزیع اکسیژن به‌طور کلی یکنواخت‌تر از توزیع وانادیم است و این، نشان‌دهنده‌ی حضور یکنواخت ذرات $\alpha\text{-}Al_2O_3$ در زمینه‌ی بین‌فلزی است.

خواص مکانیکی

مواد ساخته شده به‌روش متالورژی پودر، معمولاً دارای تخلخل هستند که باعث رسیدن به سختی کم‌تر در آن‌ها نسبت به نمونه‌های غیرمتالورژی پودر و پراکندگی زیاد نتایج سختی‌سنجی آن‌ها می‌شود. بنابراین، در این تحقیق، برای به‌دست آوردن سختی هر نمونه، ٦ بار سختی‌سنجی انجام شد تا نتایج قابل اعتمادی به‌دست آیند. نمودار تغییرات سختی بر حسب دمای گرمادهی، در شکل (۱۰) نشان داده شده است. بین سختی نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ^{o}C ٦۵۰ و سختی نمونه‌ی خام، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود و علّت آن، کسر بالای زمینه‌ی آلومینیمی و مقدار کم فازهای تقویت کننده در زمینه هستند که کمک چندانی به افزایش سختی ماده‌ی مرکب نمی‌کنند. از دمای ^{o}C ۸۰۰ تا ^{o}C ۱۰۰۰، به‌علّت تشکیل ترکیبات بین‌فلزی مانند Al_3V و ترکیبات سرامیکی مانند $\alpha\text{-}Al_2O_3$، سختی نمونه به‌میزان چشم‌گیری افزایش یافته است. این افزایش تا جایی است که در نمونه‌ی گرمادهی شده تا دمای ^{o}C۱۰۰۰، به‌دلیل تشکیل کسر قابل‌توجهی از فاز Al_8V_5، سختی تا ۲۳۰/۳ ویکرز رسیده است. با توجه به دمای ذوب بالای دو فاز بین‌فلزی Al_3V و Al_8V_5 و فاز سرامیکی $\alpha\text{-}Al_2O_3$ و سخت و ضدسایش بودن هر سه‌ی آن‌ها، می‌توان این ماده‌ی مرکب را در شرایطی که سختی و مقاومت به سایش در دماهای بالا نیاز است، به‌کار گرفت.



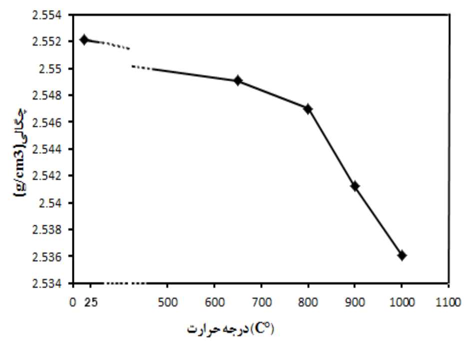
شکل ۱۰ نمودار تغییرات سختی بر حسب دمای گرمادهی



شکل ۱۱ نمودار تنش- کرنش فشاری مهندسی برای نمونه‌های گرمادهی شده تا دمای ۹۰۰ ºC و ۱۰۰۰ ºC.

به‌علّت تخلخل موجود در قطعات متالورژی پودر، این قطعات خواص فشاری بهتری را در مقایسه با خواص کششی از خود نشان می‌دهند. از آنجا که دو فاز مورد نظر Al_3V و α-Al_2O_3 در دماهای ۹۰۰ ºC و ۱۰۰۰ ºC به‌دست آمده‌اند، خواص فشاری در این دو دما بررسی شدند و نمودار تنش- کرنش فشاری مهندسی در دمای محیط برای نمونه‌های به‌دست‌آمده در دو دمای ۹۰۰ ºC و ۱۰۰۰ ºC رسم شد. شکل (۱۱)، نمودارهای تنش- کرنش را برای این دو نمونه نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۹۰۰ ºC به ۱۰۰۰ ºC، استحکام نهایی از ۴۸۹ به ۶۱۱ مگاپاسکال افزایش یافته است، در حالی‌که میزان تغییر شکل همگن، از ۴/۹ به ۳/۲ درصد کاهش یافته است. علّت افزایش استحکام را می‌توان به تشکیل کسر حجمی بیش‌تری از فاز Al_8V_5 در دمای بالاتر نسبت داد. در واقع، این فاز به‌دلیل داشتن نقطه‌ی ذوب و استحکام بالا، این افزایش را به‌همراه دارد. امّا، به‌دنبال تشکیل این فاز در فصل مشترک دو فاز Al_3V و α-Al_2O_3 و ترد بودن آن، پیوندهای موجود در فصل مشترک شکننده هستند و در نتیجه، تغییر شکل کم‌تری از نمونه‌ی به‌دست آمده در دمای بالاتر مشاهده می‌شود.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها در دماهای گرمادهی، در شکل (۱۲) ارائه شده‌اند. کاهش چگالی نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، شاهدی بر رشد و افزایش تخلخل در نمونه‌ها است و دلیل آن را می‌توان خروج بیش‌تر گازهای حبس شده در نتیجه‌ی تجزیه و تبخیر ناخالصی‌ها حین وقوع واکنش‌های سنتز احتراقی با گرمازایی بیش‌تر دانست. با وجود افزایش تخلخل با افزایش دمای گرمادهی، سختی و استحکام نمونه‌ها به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بیش‌تری از فازهای تقویت کننده و کم‌تر شدن زمینه‌ی نرم آلومینیمی، افزایش می‌یابد. در حقیقت، تأثیر تشکیل هر چه بیش‌تر فازهای سرامیکی و بین‌فلزی بر روند افزایشی میزان تخلخل غلبه دارد، امّا پراکندگی در نتایج سختی‌سنجی نیز بیش‌تر به چشم می‌خورد.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات چگالی بر حسب دمای گرمادهی

نتیجه‌گیری

۱- بررسی نتایج آزمون تحلیل حرارتی و پراش پرتوی ایکس نشان دادند که تولید درجای ماده‌ی مرکب

در فرایند سنتز احتراقی Al_3V/Al_2O_3 آلومینوترمیک، فرایندی گام‌به‌گام است که در آن، دو اکسید V_2O_4 و V_2O_3 به‌عنوان فازهای میانی اصلی و دو فاز γ-Al_2O_3 و $Al_{23}V_4$ به‌عنوان فازهای انتقالی، به‌وجود می‌آیند.

۲- واکنش اولیّه‌ی آلومینیم و V_2O_5 قبل از ذوب شدن آلومینیم، در دمای ۵۶۹ ^oC و در حالت جامد رخ داد. در این واکنش، فاز میانی V_2O_4 و فاز انتقالی γ–Al_2O_3 و کسر کمی از فاز $Al_{23}V_4$ شکل گرفتند.

۳- در گام بعدی، با ذوب شدن آلومینیم، فاز مذاب به‌دلیل نیروی موینگی ذرات V_2O_4 را احاطه کرد و این، منجر به وقوع واکنش گرمازا شد و به‌این ترتیب، فازهای V_2O_3 و γ-Al_2O_3 تشکیل شدند.

٤- با افزایش دما تا ۹۰۰ ^oC، واکنش بین مذاب آلومینیم باقی‌مانده و V_2O_3 منجر به احیای وانادیم عنصری شد و از واکنش هم‌زمان وانادیم به‌وجود آمده با آلومینیم موجود در زمینه، Al_3V شکل گرفت.

۵- با افزایش بیش‌تر دما، فاز انتقالی γ-Al_2O_3 به‌طور کامل به فاز پایدار α–Al_2O_3 تبدیل شد و از واکنش وانادیم باقی‌مانده در فصل مشترک بین Al_3V و α–Al_2O_3، فاز Al_8V_5 به‌صورت لایه‌ای در اطراف فاز Al_3V به‌وجود آمد.

٦- سختی و استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بالاتری از ترکیبات بین‌فلزی و سرامیکی، بیش‌تر شد، امّا به‌دنبال افزایش مقدار فاز ترد Al_8V_5، نمونه‌ی به‌دست آمده، تغییر شکل کم‌تری از خود نشان داد.

مراجع

1. Chawla, K., "Composite Materials Science and Engineering", *4th Edition*, Dep. of Materials and Metallurgical Engineering, New Mexico Socorro, pp. 4-24, (1989).
2. Schaffer, G.B., Hall, B. J, "The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 33, 3279-3284, (2002).
3. Zhong-Chun, C., Takenobu, T., Keisuke, I., "Microstructural evolution of reactive-sintered aluminum matrix composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 2245–2253,(2008).
4. Travitzky, N., Gotman, I., Claussen, N., "Alumina–Ti Aluminide interpenetrating composites microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp.3422– 3426,(2003).
5. Ai, T.T., "Microstructure and mechanical properties of in-situ Al_2O_3/TiAl composites by exothermic dispersion method", *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, Vol. 21, pp.437-443, (2008).
6. Yazdian, N., Karimzadeh, F., Enayati, M.H., "In-situ fabrication of Al_3V/Al_2O_3 nanocomposite through mechanochemical synthesis and evaluation of its mechanism", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 106-112, (2013).
7. Woo, K., Kim, J., Kwon, E., "Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized Al_2O_3Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V_2O_5 Composite Particles during Sintering", *Met. Mater. Int*, Vol. 16, pp. 213-218, (2010).
8. Huber, B., "Phase Diagram Investigations in the Ternary Systems Al-Co-Si and Al-Si-V ", Ph.D.

Thesis, Vienna university, Germany, pp. 26-27, (2010).

9. Yang, H., McCormic, P.G., "Mechanochemical Reduction Of V_2O_5", *journal of solid state chemistry,* Vol. 110, pp. 136-141, (1994).
10. Travitzky, N., Gotman, I., Claussen, N., "Alumina–Ti Aluminide interpenetrating composites; microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3422–3426, (2003).
11. Shengzhong, K., Guangji, X., Yutian,D., "Effect of high-energy Ball Milling on Synthetic Reaction in Al- TiO_2- C System", *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol. 20, pp. 50-54, (2005).
12. Zhu, H., Min, M., Li,J., Ai, J., Ge, L., Wang, H., "In situ fabrication of (α-Al_2O_3 + Al_3Zr)/Al composites in an Al–ZrO_2 system", *Composites Science and Technology*, Vol. 70,pp.2183–2189, (2010).
13. Zhu, H., Jar, J., Song, J., Zhao, J., Li, J., Xie, Z., "High temperature dry sliding friction and wear behavior of aluminum matrix composites (Al_3Zr-α-Al_2O_3)/Al", *Tribology International*, Vol. 48, pp. 78–86, (2012).
14. Zhu, H., Yao, Y., Li, J., Chen, SH., Zhao, J, Wang, H., "Study on the reaction mechanism and mechanical properties of aluminum matrix composites fabricated in an Al–ZrO_2–B system", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 127,pp. 179–184, (2011).
15. Zhu, H., Min, J., Li, J., Chen, J., Zhao, J., Yao, Y., "Influence of B/ZrO_2 molar ratios on the ambient temperature wear properties of composites made by an Al–ZrO_2–B system", Wear, Vol. 271,pp. 635–639, (2011).
16. Zhu, H., Min, J., Ai, Y., Chu, D., Wang, H., "The reaction mechanism and mechanical properties of the composites fabricated in an Al–ZrO_2–C system", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6178–6183, (2010).
17. Zhu, H., Ai, Y, Min, J., Wu, Q., Wang, H., "Dry sliding wear behavior of Al-based composites fabricated by exothermic dispersion reaction in an Al–ZrO_2–C system", *Wear*, Vol. 268, pp.1465–1471, (2010).
18. Zhang, D. L., Adam, G., Langdon, A. G., "Phase and microstructural evolution during heating of mechanically milled Al/V_2O_5 composite powders", *Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp 901-907, (2002).
19. http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_reaction.php